

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-157896

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40
C22C 13/00
C22C 14/00
H01M 4/02
H01M 4/38

(21)Application number : 2001-355613 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD
(22)Date of filing : 21.11.2001 (72)Inventor : SATO TOSHITADA
NAKAMOTO TAKAYUKI
SHIMAMURA HARUNARI
MIFUJI YASUHIKO
NITTA YOSHIKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem of being high in initial discharge capacity, and being low in a service life characteristic in an alloy negative electrode material capable of storing and releasing lithium ions in a nonaqueous electrolyte secondary battery.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery has a negative electrode having an intermetallic compound having Ti or Si or an intermetallic compound having Ti and Sn, a positive electrode storing and releasing the lithium ions, and a nonaqueous electrolyte, and is characterized in that the nonaqueous electrolyte has a nonaqueous solvent and lithium salt indicated in (the formula 1). (The formula 1) $R1-SO_2+R2-SO_2=N-Li$ [R1, R2: C_nX (an integer of 8 from $2n+1$, or $2n-1$; n; 1) X: an element of hydrogen or a halogen group].

図 1
図 2
図 3
図 4
図 5
図 6
図 7
図 8
図 9
図 10
図 11
図 12
図 13
図 14
図 15
図 16
図 17
図 18
図 19
図 20
図 21
図 22
図 23
図 24
図 25
図 26
図 27
図 28
図 29
図 30
図 31
図 32
図 33
図 34
図 35
図 36
図 37
図 38
図 39
図 40
図 41
図 42
図 43
図 44
図 45
図 46
図 47
図 48
図 49
図 50
図 51
図 52
図 53
図 54
図 55
図 56
図 57
図 58
図 59
図 60
図 61
図 62
図 63
図 64
図 65
図 66
図 67
図 68
図 69
図 70
図 71
図 72
図 73
図 74
図 75
図 76
図 77
図 78
図 79
図 80
図 81
図 82
図 83
図 84
図 85
図 86
図 87
図 88
図 89
図 90
図 91
図 92
図 93
図 94
図 95
図 96
図 97
図 98
図 99
図 100

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-157896
(P2003-157896A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	5 H 0 5 0
	14/00		Z
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
	4/38		Z
		審査請求 未請求 請求項の数3	O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-355613(P2001-355613)

(22) 出願日 平成13年11月21日 (2001.11.21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐藤 俊忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 中本 貴之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

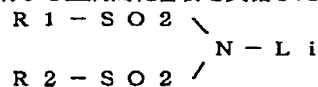
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質二次電池において、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な合金負極材料は、初期の放電容量は高いが、寿命特性が低い。

【解決手段】 TiとSiとを有する金属間化合物、またはTiとSnとを有する金属間化合物を具備した負極*



R1, R2 : C_nX (2n+1 または 2n-1 ; n : 1 から 8 の整数)

X : 水素またはハロゲン属の元素

*と、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池であって、前記非水電解液は非水溶媒と(化1)に示したリチウム塩とを有することを特徴とする非水電解質二次電池。

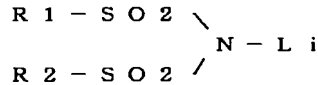
【化1】

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiとSiとを有する金属間化合物、またはTiとSnとを有する金属間化合物を具備した負極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、非水電解質*



R1, R2: C_nX (2n+1または2n-1; n: 1から8の整数)

X: 水素またはハロゲン属の元素

【請求項2】 非水電解液中の(化1)に示したリチウム塩の濃度が0.05mol/L以上で1.0mol/L以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 非水溶媒は環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、または非環状炭酸エステルのいずれか1種類以上を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、前記負極材料を含有する負極およびそれを搭載した高容量かつ長寿命な非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池の負極としては、高電圧で高エネルギー密度を実現できることから、金属リチウムまたはリチウム化合物の研究が多く行われてきた。一方、正極としてはLiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂、TiS₂、MoS₂などの遷移金属酸化物およびカルコゲン化合物が検討されてきた。これらはリチウムイオンが出入りできる層状もしくはトンネル構造を有することが知られている。

【0003】負極に金属リチウム等を用いると、充電時に負極の金属リチウムの表面に樹枝状のリチウムが析出し、電池の充放電効率が低下したり、樹枝状のリチウムが正極と接して内部短絡を生じたりするという問題がある。このため、近年は金属リチウムより容量は小さいがリチウムを可逆的に吸蔵および放出でき、サイクル寿命および安全性に優れた黒鉛系の炭素材料を負極に用いたリチウムイオン電池が実用化されている。

【0004】しかしながら炭素材料を負極に使用した場合、その実用容量が350mAh/gと小さく、また、理論密度も2.2g/ccと低い点が、電池の高容量化を求めるうえで妨げとなっている。そこで、より高容量な実用容量を有する金属系材料を負極材料として利用することが望まれる。

【0005】一方、金属系材料を負極活物質として使用する場合、リチウムの吸蔵・放出にともない、活物質が

*液とを備えた非水電解質二次電池であって、前記非水電解液は非水溶媒と(化1)に示したリチウム塩とを有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化1】

膨張・収縮を繰り返し、微粉化するという問題がある。微粉化した活物質は、負極中の他の活物質あるいは導電剤との接点を失って見かけ上は不活性な活物質となり、負極の電子伝導性が低下して容量も減少する。

【0006】この問題を解決する手段として、Si、SnといったLiを吸蔵・放出可能な活性相と電気化学的にLiと反応しない不活性相とを一粒子中に共存させた構造が提案されている(特開平11-86854号公報)。この場合、リチウムの吸蔵により活物質粒子に生じた応力を、リチウムを吸蔵しない相が緩和し、活物質の膨張や微粉化を抑制していると考えられる。

【0007】しかしながら、上述のような負極材料を用い、正極にLiCoO₂、LiNiO₂、あるいはLiMn₂O₄などの金属酸化物を用いた非水電解液二次電池において支持電解質にリチウムイオン電池で一般に使用されているLiPF₆、LiBF₄に代表される含フッ素無機アニオンリチウム塩を用いたところ、急激な寿命劣化が確認された。

【0008】この劣化した電池に対し、劣化要因の解析を行ったところ負極表面に大量の含リチウムフッ化金属塩(例えば負極にSi含有合金を用いた場合、LiSiF₆)が生成していることが判明した。この原因として、電解液に含まれる微量の水分が支持電解質である含フッ素無機アニオンリチウム塩と反応することでフッ化水素酸(HF)が生成し、その結果HFが負極中の合金と反応して上記含リチウムフッ化金属塩が生成することが推定される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量な金属系負極材料を用いながら、課題であった寿命特性について大幅な改善を見だし、高容量・長寿命を両立する非水電解質二次電池を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記従来の課題を解決するため本発明は、TiとSiとを有する金属間化合物、またはTiとSnとを有する金属間化合物を具備した負極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、非水電解液とを備えた非水電解質二次電池であって、前記非水電解液は非水溶媒と(化1)に示したリチウム塩とを有

することを特徴とする。

【0011】このとき、非水電解液中の(化1)に示したリチウム塩の濃度が0.05mol/L以上で1.0mol/L以下であることが有効である。さらに、非水溶媒は環状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、または非環状炭酸エステルのいずれか1種類以上を含むことが有効である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、リチウムと合金化する金属元素を含む負極活物質を用いた非水電解質二次電池において、非水電解質は非水溶媒と(化1)に示されるリチウム塩の中から選ばれる少なくとも1種の電解質塩を含むことを特徴とする二次電池である。また(化1)において式中R1およびR2はそれぞれ独立しており、 C_nX_{2n+1} または C_nX_{2n-1} で示され、前記nは1から8の整数であり、Xは水素原子またはハロゲン原子であることを特徴とする。非水電解質を構成する電解質塩としてリチウム塩と、 $LiPF_6$ あるいは $LiBF_4$ からなる含フッ素無機アニオンリチウム塩の群から選ばれる少なくとも1種との混合電解質塩であることを特徴とする。また、本発明で用いる前記リチウムイミド塩の例としては $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 等があげられる。

【0013】非水電解質に含まれる水分量は多くとも50ppm以下であることが望ましい。

【0014】本発明は、前記非水電解質を構成する溶媒は少なくとも環状炭酸エステルまたは環状カルボン酸エステルまたは非環状炭酸エステルのいずれかを含有することを特徴とする。そのとき、前記非水電解質中の電解質塩濃度の合計が0.5mol/L以上2mol/L以下であり前記非水電解質中にはエチレンカーボネート、あるいはビニレンカーボネート、あるいはγ-ブチロラクトン、あるいはプロピレンカーボネートのいずれかを含有することが望ましく、また、前記非水電解質中にはジエチルカーボネート、あるいはエチルメチルカーボネート、あるいはジメチルカーボネートのいずれかを含有することが望ましい。

【0015】さらには環状炭酸エステルまたは環状カルボン酸エステルと、非環状炭酸エステルとを混合した溶媒が特に好ましい。

【0016】本発明において、非水電解質への添加剤としてリチウム塩、リチウムイミド塩等を利用することにより、原理的に合金負極の劣化要因である過剰なマスク生成を防ぎ、良好な充放電サイクル性(寿命特性)を得ることを特徴としている。

【0017】また、リチウム塩を添加した電解質は充放電サイクルの経過にともなうガス発生が抑制されることを特徴としている。

【0018】さらにリチウム塩と $LiPF_6$ や $LiBF_4$

4のような含フッ素無機アニオンリチウム塩とを最適な混合比率で混ぜ、電解液中の水分量を制御することにより、上記サイクル性およびガス発生の特長を活かしたまま、レート性を向上させることが可能になった。

【0019】負極活物質に含まれる、リチウムと合金化する金属元素はSiまたはSnを含むことを特徴とする。さらには前記負極活物質にTiとSiまたはTiとSnからなる金属間化合物が含まれることが望ましい。上記金属間化合物として $TiSi_2$ あるいは $TiSi$ あるいは Ti_2Sn あるいは Ti_6Sn_5 あるいは Ti_5Sn_3 などがあげられ、しかも上記金属間化合物は低結晶性または非晶質性を有することが特に望ましい。

【0020】リチウム塩を添加した電解質は充放電サイクル特性の向上は以下の原理によるものと考えている。

【0021】リチウム塩はその代表的な組成である、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 等においてフッ素元素を含んでいるが、含フッ素無機アニオンリチウム塩と異なり、強い結合力を有する炭素-フッ素結合をとっていることにより原理的にフッ素を放出しにくい。そのため、電解液中に水分が存在してもHFを生成することはない、前述しているような含リチウムフッ化金属塩を生成するような劣化メカニズムを起しにくい。

【0022】さらにはリチウム塩を用いた場合、支持電解質および溶媒との副反応によって負極表面上に生成する皮膜は、 $LiPF_6$ に比べ高い電位(対リチウム比0.8V)で生成し、そしてマスク厚みは薄く、またサイクル経過にともなう皮膜厚み増加がみられない。この要因に関しては鋭意解析中であるが恐らく、リチウム塩を出発物質としてなる上記表面皮膜は $LiPF_6$ のそれと異なり電子伝導性・ Li イオン伝導性に富み、また合金負極の充電・放電にともなう膨張・収縮に追従できる弾性に富んだ皮膜ではないかと推測している。

【0023】また、リチウム塩を添加した電解質は充放電サイクルの経過にともなうガス発生が抑制は以下の原理によるものと推定している。

【0024】リチウム塩は従来一般的に使用されている $LiPF_6$ と比べて低い電位で酸化分解する(このときの分解生成物にもHFは存在しないことも確認している)。室温下、白金電極を作用極、リチウム金属を対極、参照極に用いてサイクリックボルタモグラムの測定したところ、 Li 基準において4.2V付近で支持塩の分解を示す酸化電流が流れ始める。本電池系(正極に $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、あるいは $LiMn_2O_4$ のいずれか、負極にSiあるいはSnを含む合金)における満充電時の正極電位は4.2V以上に達するため、電解液中のリチウムイミド塩の一部は分解される。その際、分解生成物が正極表面ばかりでなく負極表面においても皮膜形成することにより、正極および負極両方の活

性点を保護することで過剰な電解液の分解を抑え、その結果、ガス発生を抑制していると予想される。

【0025】以上のようにリチウム塩は非常に優れた支持電解質であるが、正極集電体に Al 箔を用いた場合、集電体を腐食させるといった悪影響を及ぼすことがよく知られている。そこで本発明者らは従来塩である LiPF₆ および LiBF₄ との混合塩について検討を行い、その結果、電解液中の含水分量は多くとも 50ppm 以下であり、かつリチウム塩の濃度を 0.05mol/L 以上 1.0mol/L 以下の範囲が適当であることがわかった。このような混合塩および含水分量にすることで正極集電体である Al 箔の腐食を抑えることが可能となり、さらに最適な混合比率で混ぜることによって上述の良好な特性を維持したまま電池のレート特性を向上させることが判明した。

【0026】電解液中の含水分量が 50ppm より多くなると、混合している LiPF₆ あるいは LiBF₄ と水が反応することで HF が発生しやすくなり、充放電サイクル特性が劣化する傾向にあった。

【0027】1.0mol/L 以上リチウム塩を添加すると、電解液の粘度が増加し電池のレート特性が低下する傾向にあった。また 0.05mol/L 以下の添加量ではリチウム塩の分解生成物が十分な量ではないためにガス発生を抑制することが困難であった。好ましくは 0.05mol/L 以上 0.5mol/L 以下であり、さらに好ましくは 0.1mol/L 以上 0.3mol/L 以下の範囲でリチウム塩を添加するのが好ましい。この範囲において最も電池レート特性がよく、また良好な寿命特性およびガス発生抑制を示した。

【0028】また、混合塩の全電解質塩濃度の合計が 0.5mol/L 以上 2mol/L 以下であることが望ましい。0.5mol/L 以下の場合、電解液自体のリチウムイオン伝導度が低下し電池のレート性が極端に低下する傾向にあった。また逆に 2mol/L 以上の塩濃度になると電解液の粘度が非常に高くなることで同様にレート特性が低下する傾向にあった。好ましくは 0.8mol/L 以上 1.5mol/L 以下であった。この範囲において電池レート特性は良好であり、寿命特性およびガス抑制効果も充分発揮できた。

【0029】なお、LiPF₆ のような含フッ素無機アニオンリチウム塩とリチウム塩との混合系を電池に用いる技術はすでに特開平 10-189045 号公報、特開 2001-223025 号公報などで開示されている。それに対し、本発明では負極材料として Si あるいは Sn といった Li を吸蔵・放出できる金属が含まれる合金材料を用いた電池が特有する課題について言及し、改善したものである。

【0030】本発明に用いられる負極材料はリチウムと合金化可能な金属元素を含む材料に限られており、例として Si、Sn、Al、Pb、Bi、Ge、Ga などが

あげられる。望ましい元素として Si、Sn、Al から選ばれ、特に望ましい元素は Si および Sn である。

【0031】Si および Sn は理論的にも実験的にも他の上記元素に比較して高容量を示し、かつ長寿命を示すことが実験的にも判明している。

【0032】また、上記にあげる元素単体であるよりも Li と電気化学的に反応しない元素、例としては Fe、Mn、Co などに代表される遷移金属元素、Mg、Ca に代表されるアルカリ土類金属元素、Ti、Zr に代表される IVA 族元素、ランタノイド、V に代表される VA 族元素などがあげられる。好ましくは遷移金属元素および IVA 族元素であり、特に好ましくは IVA 族元素である。その中でも Ti が存在する合金負極材料が好ましく、合金の一部を Ti と Si あるいは Ti と Sn かなる金属間化合物を形成していることが望ましい。さらには前記金属間化合物は低結晶性または非晶質性を有することが特に望ましい。

【0033】Ti と合金化した Sn 合金材料および Si 合金材料は、他の各種元素と合金化させた Sn 合金材料および Si 合金材料に比較して寿命特性が向上した。これは Ti と合金化することにより耐食性が格段に向上したことに起因していると予想している。

【0034】さらに上記合金負極材料は平均粒径が 45μm 以下であることが望ましく、特に望ましくは 10μm 以下である。45μm 以上の粒径を有すると、電池設計に有効な負極板を作成することができなくなる。平均粒径が 10μm 以下であれば有効な負極板が作成しやすくなる上、材料の比表面積が増加することにより反応面積が増加し、良好なレート性が得られる。

【0035】また上記合金負極材料は平均結晶子径が少なくとも 10μm 以下であり、好ましくは 1μm 以下、特に好ましくは 0.3μm 以下であることが望ましい。結晶子径が小さくなることにより、粒子割れを防ぎ、その結果サイクル劣化を抑制することができる。

【0036】さらには負極板全体の電子伝導性を向上する目的で、合金に加えて導電剤を加えることが望ましい。導電剤としては黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックなどがあげられる。特に望ましくはアセチレンブラックおよびカーボンブラックである。

【0037】本発明で用いられる正極材料は、リチウム含有複合遷移金属酸化物もしくはリチウム含有複合遷移金属酸化物を構成する遷移金属以外の金属元素を固溶させたリチウム含有複合遷移金属酸化物を用いる。これらの例としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiMnO₂、LiFeO₂ やそれらの遷移金属 (Co、Ni、Mn、Fe) の一部を他の遷移金属、Sn、Al、Mg などで置換したものがあげられる。

【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。まず、以下の実施例において、放電容量の測

10

20

30

40

50

定に用いた試験セルおよびレート特性、サイクル寿命の測定に用いた円筒形電池、ならびに放電容量とレート特性、サイクル寿命の測定方法について説明する。

【0039】(試験セル) 図1に示す試験セルを作製した。まず、負極材料としてTi-Si合金およびTi-Sn合金、そして比較例として黒鉛を選択した。Ti-Si合金はTiインゴットとSiインゴットとをモル比で1:2.5になるように混合し、その混合インゴットをガスアトマイズ法で溶解・微粉末化した。この原料合金をステンレス製ボールとともに(合金:ボール比1:10(重量比))アトライタボールミル中で24時間ミリングした。その粉末をAr雰囲気中で取り出してTi-Si合金活物質とした。Ti-Sn合金は同様に各単体のインゴットからガスアトマイズ法で溶解・微粉末化により原料合金を得た(合金比率はTi:Sn=2:1(モル比))。この原料合金をステンレス製ボールとともにボールミル装置に投入し(合金:ボール比1:5(重量比))、3日間、窒素雰囲気下でミリングを行った。その粉末を窒素雰囲気下で取り出してTi-Sn合金活物質とした。各々の合金粉末はX線回折による結晶構造分析から非晶質であり、その平均粒径はどちらも約2μmであった。またその結晶子径は0.05μmから0.2μmの範囲で透過電子顕微鏡によって観察された。比較例である黒鉛粉末は天然黒鉛を粒径50μm以下に分級することで得た。各活物質7.5gと、導電剤としてのアセチレンブラック粉末2gと、結着剤としてのポリエチレン粉末0.5gとを混合して合剤を得た。この合剤0.1gを直径17.5mmに加圧成形して電極1とし、ケース2の中に置いた。次に、微孔性ポリプロピレン製のセパレータ3を電極1の上にかぶせた。そして、所定の電解液を試験セルに2ml注液した。電解液調製においてリチウムイミド塩として3点選択した。イミドAとしてLiN(CF₃SO₂)₂、イミドBとしてLiF(C₂F₅SO₂)₂、そしてイミドCとしてLiF(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)を選択し、表1に示すような濃度で混合した。また電解液中の含水量は基本的には水分を極限まで除去した溶媒・支持塩を用い、多水分量の電解液に関しては微量の水を適宜、混入させることで含水量の制御を行った。次いで、内側に直径17.5mmの金属リチウム4を張り付け、外周部にポリプロピレン製のガスケット5を付けた封口板6でケース2を封口し、試験セルとした。

【0040】(円筒形電池) 図2に示す円筒形電池を作製した。まず、正極活物質であるLiCoO₂は、Li₂CO₃とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、950℃で加熱することによって合成した。さらに、これを100メッシュ以下の大きさに分級したものをを用いた。正*

*極活物質100gに対して、導電剤としてアセチレンブラックを10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンの水性分散液8g(樹脂成分)および純水を加え、充分に混合し、正極合剤ペーストを得た。このペーストをアルミニウムの芯材に塗布し、乾燥し、圧延して正極11を得た。

【0041】負極合剤ペーストは、所定の負極活物質材料と、導電剤としてのアセチレンブラック粉末と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴムとを、重量比で80:10:10の割合で混合し、水を加えて得た。そして、このペーストを銅の芯材に塗布し、140℃で乾燥し、負極12とした。

【0042】次に、超音波溶接で、正極の芯材にアルミニウムからなる正極リード14を取り付けた。同様に負極の芯材に銅の負極リード15を取り付けた。そして、正極、負極、および両極板より幅が広く、帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ13を積層した。このとき両極板の間にセパレータを介在させた。次いで、積層物を円筒状に捲回して電極群とした。電極群は、その上下にそれぞれポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して電槽18に挿入した。そして、電槽18の上部に段部を形成した後、任意の電解液を注入し、正極端子20を有する封口板19で密閉して円筒形電池とした。

【0043】(放電容量の測定方法) 試験セルを0.5mA/cm²の一定電流で端子電圧が0Vになるまで充電(負極材料へのリチウムの吸蔵)を行い、次に端子電圧が1.5Vになるまで0.5mA/cm²の電流で放電(負極材料からのリチウムの放出)を行い、放電容量(mAh/g)を測定した。

【0044】(サイクル寿命・レート特性の測定方法) 円筒形電池の充放電サイクル試験を20℃で以下のように行った。まず、円筒形電池の定電流充電を、充電電流0.2C(1Cは1時間率電流)で電池電圧が4.2Vになるまで行い、次いで定電圧充電を4.2V、電流値が0.01Cになるまで行った。その後、円筒形電池の放電を、0.2Cの電流で電池電圧が2.0Vになるまで行った。この充放電サイクルを繰り返し、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比を求め、その値に100をかけて容量維持率(%)とした。容量維持率が100に近いほどサイクル寿命が良好であることを示す。

【0045】また、サイクル寿命特性評価中に以下のような設定でレート特性評価を行った。10サイクル目まで測定を行い、その間、充分に安定した充放電容量を示すことが確認された後、次の順番でレート特性評価を行った。ここで下記充電レートは定電流充電の領域の値を記載している。

サイクル数	充電レート	放電レート
10	0.2C	0.2C
11	0.2C	1.0C

12	0.2C	2.0C
13	0.2C	0.2C (容量確認)
14	1.0C	0.2C
15	0.2C	0.2C (容量確認)

その後、再びサイクル特性を評価した。

【0046】（実施例1）表1に示すように電解液成分および負極材料を変化させて電池を作成し、これらを電池A1～A24とした。表1のECはエチレンカーボネート、EMCはエチルメチルカーボネート、GBLはγ-ブチラクトン、PCはプロピルカーボネートである。

【0047】電池A1～A24を用いて100サイクル後のガス発生量測定を行った。その結果を表1に示す。前記ガス発生量測定の方法として試験電池の一部を、テフロン（登録商標）製の袋の中に入れ、既知量のアルゴンガスを充填させて密閉し、袋の中で電池上部に穴をあ

けて電池内部のガスを放出させた。そのガス量をガスクロマトグラフィーのピーク面積比から求めた。電池A13、A23は非水電解質液にECの代わりに、PCを、電池A14、A24は同様に電解質液にGBLを採用した。

10 【0048】イミFAは(LiN(CF₃SO₂)₂)イミFBは(LiF(C₂F₅SO₂)₂)イミFCは(LiF(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂))とした。

【0049】

【表1】

	負極材料	溶媒組成 vol ratio	電解質塩	含水量 ppm	放電容量 mAh	容量維持率 %, 100サイクル時	サイクル後ガス量 cc, 100サイクル時	放電レート		充電レート	
								1C/0.2C	2C/0.2C	1C/0.2C	2C/0.2C
電池A1	黒鉛	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆	40	1500	85	5.3	98	91	98	97
電池A2	黒鉛	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	38	1500	90	2.8	97	92	92	85
電池A3	黒鉛	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.6M LiFSI	31	1500	77	2.5	88	65	88	58
電池A4	黒鉛	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +1.2M LiFSI	37	1450	85	3.0	75	60	80	49
電池A5	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆	38	2300	23	10.6	95	87	95	80
電池A6	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	20	2300	93	2.6	96	90	90	83
電池A7	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	75	2300	50	7.1	95	88	95	79
電池A8	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.5M LiFSI	42	2300	88	2.4	97	92	92	81
電池A9	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +1.2M LiFSI	39	2300	67	2.5	69	55	89	41
電池A10	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	29	2300	91	3.1	97	91	91	84
電池A11	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	59	2300	47	8.7	94	85	85	80
電池A12	Ti-Si	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	37	2200	89	2.1	95	89	95	76
電池A13	Ti-Si	PC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	35	2250	88	1.8	95	90	90	77
電池A14	Ti-Si	GBL/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	37	2250	90	0.9	94	88	88	75
電池A15	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆	41	2200	37	9.7	97	92	92	84
電池A16	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	32	2200	94	1.7	96	90	90	81
電池A17	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	68	2200	55	6.5	93	87	93	73
電池A18	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.5M LiFSI	40	2200	91	1.4	98	93	98	86
電池A19	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +1.2M LiFSI	35	2200	71	1.3	76	59	76	49
電池A20	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	34	2200	92	1.6	97	92	97	84
電池A21	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	60	2200	49	6.9	94	88	94	74
電池A22	Ti-Sn	EC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	28	2100	92	1.1	94	83	94	70
電池A23	Ti-Sn	PC/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	29	2150	91	0.8	97	92	97	84
電池A24	Ti-Sn	GBL/EMC=1/3	1.0M LiPF ₆ +0.2M LiFSI	33	2150	94	0.5	95	90	95	78

【0050】電池A1～4では負極材料に黒鉛を使用したところ、非水電解質液にリチウム塩を添加したもの（電池A2～A4）は容量維持率、サイクル後ガス量とともに電池A1に比べ改善された。電池A5～14では負極材料にTiとSiを有する合金化合物とし、電解質はLiPF₆のみおよびLiPF₆にリチウム塩を添加し

た。合金負極を用いた電池は高容量を示し（電池A1～A4と電池A5～A14）、かつ非水電解質液にLiPF₆のみを用いた電池（電池A5）と比較して、リチウム塩を添加した非水電解液を用いた電池（電池A6、A8、A10、A13、A14）は寿命特性の向上およびサイクル経過後のガス発生量も低減した。しかしなが

ら、水分含量(表1では含水分量)が50ppmを越える、電池A7、A11は容量維持率、サイクル後ガス量等が低下した。またレート特性の観点からも電解質塩全体の濃度が2mol/L以上になると放電レート性が低下した(電池A9)。

【0051】さらに、電池A15~24では負極材料にTiとSnを有する合金化合物としたところ、TiとSiを有する合金化合物と同等の結果を得た。ただし、電池A17、A21は水分含量が50ppmを越えるものの、電池A19は電解質塩のモル濃度が2mol/L以上となり、比較例に相当する。

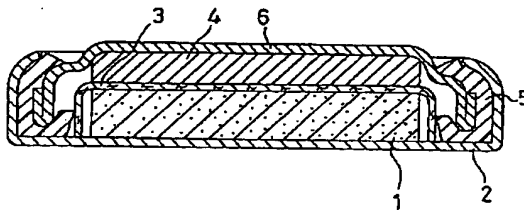
【0052】

【発明の効果】本発明により、TiとSiとを有する金属間化合物、またはTiとSnとを有する金属間化合物を具備した負極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極と、非水溶媒とリチウム塩とを有する非水電解液とを備えた非水電解質二次電池は、含水分量が少なく、高容量を維持でき、サイクル後のガス発生が少なく、さらに高寿命化を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極材料を含有する負極を有する試験*

【図1】



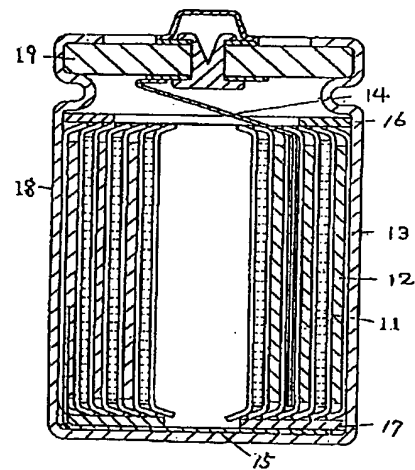
*セルの断面図

【図2】本発明のサイクル寿命の測定に用いた円筒形電池の断面図

【符号の説明】

- 1 試験電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属リチウム
- 5 ガasket
- 6 封口板
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード
- 15 負極リード
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 島村 治成
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 美藤 靖彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 新田 芳明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム(参考) SH029 AJ03 AJ05 AK03 AL11 AL12
AM02 AM03 AM05 AM07 BJ02
BJ03 BJ14 DJ09 EJ04 EJ11
EJ12 HJ02 HJ10
SH050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08
CA09 CB12 DA13 EA10 EA23
FA05 HA02